



(10) **DE 10 2020 210 614 A1** 2022.02.24

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2020 210 614.2**

(22) Anmeldetag: **20.08.2020**

(43) Offenlegungstag: **24.02.2022**

(51) Int Cl.: **H01M 4/139** (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

(71) Anmelder:

Robert Bosch Gesellschaft mit beschränkter Haftung, 70469 Stuttgart, DE

(72) Erfinder:

Choi, Joo Young, 38122 Braunschweig, DE; Choi, Younggeun, 70469 Stuttgart, DE

(56) Ermittelte Stand der Technik:

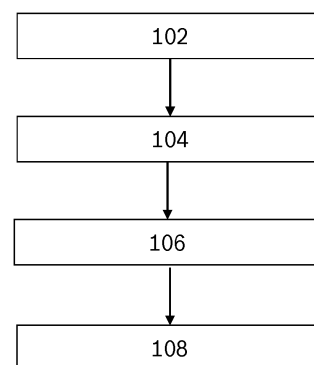
DE	10 2017 213 403	A1
DE	11 2014 006 681	T5
US	2014 / 0 332 731	A1
US	2020 / 0 044 257	A1

Klugius, Ines: Leitfähigkeit von Bündeln metallischer Kohlenstoff-Nanoröhren, Karlsruhe Juli 2007; URL: <https://www.int.kit.edu> > Dipl_Klugius [abgerufen am 25.05.2021]

Rechercheantrag gemäß § 43 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung einer Elektrode einer Batteriezelle, Batteriezelle und Verwendung derselben**



(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren (10) zur Herstellung einer Elektrode einer Batteriezelle bereitgestellt, wobei in einem ersten Mischschritt (102) ein erster Anteil an Kohlenstoffnanoröhren und ein Elektrodenaktivmaterial in einem Mischgerät mit einer ersten Drehzahl zur Bildung eines ersten Gemisches zusammengemischt werden. Weiter werden in einem zweiten Mischschritt (104) ein zweiter Anteil an Kohlenstoffnanoröhren (206) und das erste Gemisch in dem Mischgerät mit einer zweiten Drehzahl zur Bildung eines zweiten Gemisches zusammengemischt, wobei die erste Drehzahl größer als die zweite Drehzahl ist.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrode einer Batteriezelle, eine Batteriezelle und eine Verwendung derselben gemäß dem Oberbegriff der unabhängigen Patentansprüche.

Stand der Technik

[0002] Lithium-Ionen-Batterien sind aufgrund ihrer großen Energiedichte, thermischen Stabilität und einer geringen Selbstentladung zur Umsetzung der Elektromobilität besonders geeignet. Eine Lithium-Ionen-Batterie umfasst dabei eine oder mehrere Lithium-Ionen-Batteriezellen.

[0003] Eine Lithium-Ionen-Batteriezelle umfasst wiederum zumindest eine Elektrodeneinheit in Form eines Elektrodenstapels oder eines Elektrodenwickels. Dabei beinhaltet die zumindest eine Elektrodeneinheit üblicherweise eine positive Elektrode, eine negative Elektrode und einen dazwischen angeordneten Separator. Eine positive Elektrode, auch als Kathode bezeichnet, weist typischerweise eine metallische Ableiterfolie mit einem darauf aufgebracht Elektrodenmaterial auf. Das Elektrodenmaterial ist in der Regel eine Zusammensetzung aus zumindest einem Elektrodenaktivmaterial und einem Leitadditiv. Das Elektrodenaktivmaterial umfasst typischerweise eine Vielzahl an Elektrodenaktivmaterialpartikeln. Das Leitadditiv ist dafür vorgesehen, die elektrische Leitfähigkeit innerhalb der positiven Elektrode zu erhöhen.

[0004] Als Leitadditiv werden Kohlenstoffnanoröhren aufgrund ihrer guten elektrischen Leitfähigkeit bevorzugt. Bisher werden bei der Zellherstellung Kohlenstoffnanoröhren verwendet, die eine einheitliche Länge aufweisen. Die Oberfläche eines Elektrodenaktivmaterialpartikels kann von solchen Kohlenstoffnanoröhren vollständig bedeckt werden. Dadurch wird bewirkt, dass ein Eindringen eines Elektrolyten in einzelne Elektrodenaktivmaterialpartikel unterbunden wird. Dies führt weiter dazu, dass die elektrische Leitfähigkeit der betroffenen Elektrode verringert wird und die kennzeichnenden Eigenschaften einer Lithium-Ionen-Batterie beeinträchtigt werden.

[0005] Um diese Nachteile zu kompensieren, ist jeweils ein Verfahren zur Herstellung einer positiven Elektrode einer Batteriezelle aus den Dokumenten US 2013248772/A1 und US 2016293970/A1 bekannt, bei dem Kohlenstoffnanoröhren verwendet werden, die unterschiedliche Durchmesser aufweisen.

[0006] Jedoch verursacht diese Maßnahme hohe Herstellungskosten und lange Herstellungszeiten.

Offenbarung der Erfindung

[0007] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrode einer Batteriezelle mit den kennzeichnenden Merkmalen der unabhängigen Patentansprüche bereitgestellt.

[0008] Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden in einem ersten Mischschritt ein erster Anteil an Kohlenstoffnanoröhren und ein Elektrodenaktivmaterial in einem Mischgerät mit einer ersten Drehzahl zur Bildung eines ersten Gemisches zusammengemischt.

[0009] Weiter werden in einem zweiten Mischschritt ein zweiter Anteil an Kohlenstoffnanoröhren und das erste Gemisch in dem Mischgerät mit einer zweiten Drehzahl zur Bildung eines zweiten Gemisches zusammengemischt. Dabei ist die erste Drehzahl größer als die zweite Drehzahl.

[0010] Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass die Kohlenstoffnanoröhren des ersten Anteils während des ersten Mischschrittes zum größten Teil gebrochen werden. Dadurch entstehen aus den Kohlenstoffnanoröhren des ersten Anteils einzelne Kohlenstoffnanoröhren, die eine kürzere Länge als vor dem ersten Mischschritt aufweisen. Diese verkürzten Kohlenstoffnanoröhren werden während des ersten Mischschrittes auf der Oberfläche einzelner Elektrodenaktivmaterialpartikel des Elektrodenaktivmaterials aufgebracht. Dadurch wird im Gegensatz zum Stand der Technik, bei dem Kohlenstoffnanoröhren mit einer einheitlichen Länge verwendet werden, verhindert, dass die Oberfläche der einzelnen Elektrodenaktivmaterialpartikel von den Kohlenstoffnanoröhren zum größten Teil oder sogar vollständig bedeckt werden. Stattdessen wird auf der Oberfläche der einzelnen Elektrodenaktivmaterialpartikel ein größerer Freiraum zwischen den nebeneinander angeordneten Kohlenstoffnanoröhren ausgebildet, durch den ein Elektrolyt zur Oberfläche der Elektrodenaktivmaterialpartikel durchdringen kann. Damit wird sichergestellt, dass Ladungsträger in Form von Lithiumionen relativ schnell zu den Elektrodenaktivmaterialpartikeln gelangen können, wodurch der elektrische Widerstand der entsprechenden Batteriezelle sinkt.

[0011] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass für das Verfahren Kohlenstoffnanoröhren gleicher Länge als Ausgangsmaterialien verwendet werden können. Dadurch werden die zusätzlichen Materialkosten, welche durch die Bereitstellung unterschiedlich langer Kohlenstoffnanoröhren entstehen würden, vermieden.

[0012] Weitere vorteilhafte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind Gegenstand der weiteren Unteransprüche.

[0013] So ist es von Vorteil, wenn nach dem ersten Mischschritt das erste Gemisch mittels eines mechanischen Trennverfahrens behandelt wird.

[0014] Mittels des mechanischen Trennverfahrens werden Kohlenstoffnanoröhren, die nach dem ersten Mischschritt nicht an dem Elektrodenaktivmaterial haften, aus dem ersten Gemisch entfernt. Diese Maßnahme hat das Ziel, dass das erste Gemisch überwiegend Kohlenstoffnanoröhren enthält, die während des ersten Mischschrittes gebrochen worden sind und eine reduzierte Länge aufweisen.

[0015] Weiterhin ist es von Vorteil, wenn in dem zweiten Mischschritt dem zweiten Gemisch ein Binder und ein Lösungsmittel hinzugefügt werden.

[0016] Damit wird eine Dispersion bereitgestellt, die relativ einfach auf einer metallischen Ableiterfolie aufgetragen werden kann.

[0017] Die vorliegende Erfindung bezieht sich weiterhin auf eine Batteriezelle mit einer Elektrode, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt ist. Dabei umfasst die Elektrode ein Elektrodenaktivmaterial und Kohlenstoffnanoröhren. Die Kohlenstoffnanoröhren der Elektrode weisen unterschiedliche Längen auf. Die erfindungsgemäße Batteriezelle ist durch eine Elektrode gekennzeichnet, die eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweist.

[0018] Vorteilhafterweise sind auf der Oberfläche des Elektrodenaktivmaterials überwiegend Kohlenstoffnanoröhren mit einer Länge angeordnet, die gleich oder kleiner als die Durchschnittslänge der Kohlenstoffnanoröhren ist.

[0019] Dadurch wird es sichergestellt, dass die Oberfläche einzelner Elektrodenaktivmaterialpartikel des Elektrodenaktivmaterials für den Zutritt eines Elektrolyten freigehalten wird.

Die erfindungsgemäße Batteriezelle lässt sich vorteilhaft in Lithium-Ionen-Batterien einsetzen. Diese können wiederum Anwendung in elektrischen Fahrzeugen, in Hybridfahrzeugen, in Plug-In-Hybridfahrzeugen oder in stationären Anwendungen wie beispielsweise zur Speicherung regenerativ gewonnener Energie finden.

Figurenliste

[0020] In der Zeichnung sind vorteilhafte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dargestellt und in der nachfolgenden Figurenbeschreibung näher erläutert. Es zeigt:

Fig. 1 ein beispielhaftes Prozessschema eines erfindungsgemäßen Verfahrens und

Fig. 2 eine Schnittansicht eines beispielhaften Elektrodenaktivmaterialpartikels einer erfindungsgemäßen Elektrode.

[0021] In **Fig. 1** ist ein beispielhaftes Prozessschema eines erfindungsgemäßen Verfahrens 10 zur Herstellung einer Elektrode einer Batteriezelle dargestellt. Das Verfahren 10 kann in der dargestellten Reihenfolge durchgeführt werden.

[0022] In einem ersten Mischschritt 102 werden ein erster Anteil an Kohlenstoffnanoröhren und ein Elektrodenaktivmaterial in einem Mischgerät mit einer ersten Drehzahl zur Bildung eines ersten Gemisches zusammengemischt. Das Elektrodenaktivmaterial kann beispielsweise Lithium-Metalloxide enthalten.

[0023] Nach dem ersten Mischschritt 102 wird in einem Verarbeitungsschritt 104 das erste Gemisch mittels eines mechanischen Trennverfahrens behandelt. Das mechanische Trennverfahren kann beispielsweise ein Sieben oder Windsichten sein. In dem Verarbeitungsschritt 104 werden die Kohlenstoffnanoröhren, die nicht an dem Elektrodenaktivmaterial haften, aus dem ersten Gemisch entfernt.

[0024] Weiter werden in einem zweiten Mischschritt 106 ein zweiter Anteil an Kohlenstoffnanoröhren und das erste Gemisch in demselben Mischgerät mit einer zweiten Drehzahl zur Bildung eines zweiten Gemisches zusammengemischt. Dabei wird die zweite Drehzahl vorteilhafterweise kleiner als die erste Drehzahl eingestellt. Die zweite Drehzahl wird dabei beispielsweise derart bestimmt, dass die Kohlenstoffnanoröhren des zweiten Anteils während des zweiten Mischschrittes 106 nicht gebrochen werden.

[0025] Darüber hinaus werden in dem zweiten Mischschritt 106 dem zweiten Gemisch ein Binder und ein Lösungsmittel zur Bildung einer Dispersion hinzugefügt. Dabei kann der Binder beispielsweise Polyvinylidenfluorid (PVDF) sein. Das geeignete Lösungsmittel ist beispielsweise N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP).

[0026] Weiterhin wird in einem Beschichtungsschritt 108 die Dispersion auf einer metallischen Ableiterfolie zur Bildung einer Elektrodenschicht aufgetragen. Die metallische Ableiterfolie kann beispielsweise Aluminium umfassen.

[0027] In **Fig. 2** ist eine Schnittansicht eines beispielhaften Elektrodenaktivmaterialpartikels 20 einer Elektrode, die gemäß dem Verfahren 10 in **Fig. 1** hergestellt ist, schematisch dargestellt.

[0028] Das Elektrodenaktivmaterialpartikel 20 ist beispielsweise kugelförmig ausgebildet. Auf der

Oberfläche 202 des Elektrodenaktivmaterialpartikels 20 ist ein erster Anteil an Kohlenstoffnanoröhren 204 angeordnet. Auf diesen 204 ist ein zweiter Anteil an Kohlenstoffnanoröhren 206 vorgesehen. Dabei weisen die Kohlenstoffnanoröhren 204 des ersten Anteils eine kürzere Länge als die Kohlenstoffnanoröhren 206 des zweiten Anteils auf. Dies hat den Vorteil, dass ein Freiraum zur Aufnahme eines Elektrolyten zwischen den Kohlenstoffnanoröhren 204 des ersten Anteils auf der Oberfläche 202 des Elektrodenaktivmaterialpartikels 20 ausgebildet wird.

[0029] Das beschriebene Elektrodenaktivmaterialpartikel 20 wird beispielsweise in einer positiven Elektrode einer Lithium-Ionen-Batteriezelle verwendet. Dabei kann die Lithium-Ionen-Batteriezelle ein prismatisches, ein rund ausgebildetes oder ein folienartiges Gehäuse umfassen. Diese findet wiederum Anwendungen in E-Bikes oder Kraftfahrzeugen sowie in der stationären Speicherung elektrischer Energie.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Zitierte Patentliteratur

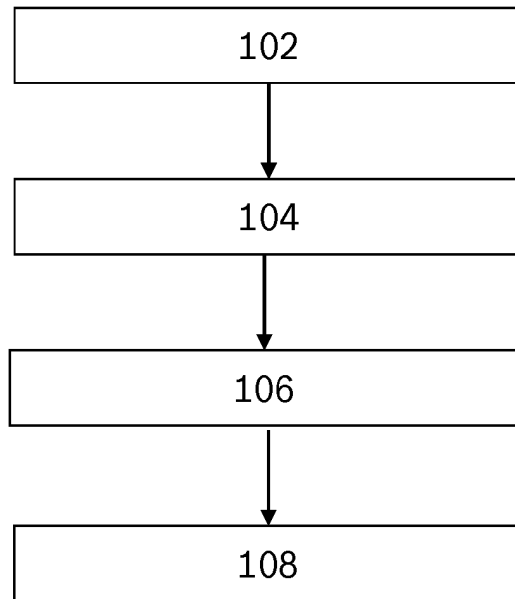
- US 2013248772 A1 [0005]
- US 2016293970 A1 [0005]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Elektrode einer Batteriezelle, wobei in einem ersten Mischschritt (102) ein erster Anteil an Kohlenstoffnanoröhren und ein Elektrodenaktivmaterial in einem Mischgerät mit einer ersten Drehzahl zur Bildung eines ersten Gemisches zusammengemischt werden, **dadurch gekennzeichnet**, dass in einem zweiten Mischschritt (104) ein zweiter Anteil an Kohlenstoffnanoröhren (206) und das erste Gemisch in dem Mischgerät mit einer zweiten Drehzahl zur Bildung eines zweiten Gemisches zusammengemischt werden, wobei die erste Drehzahl größer als die zweite Drehzahl ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass nach dem ersten Mischschritt (102) das erste Gemisch mittels eines mechanischen Trennverfahrens (104) behandelt wird, wobei Kohlenstoffnanoröhren, die nicht an dem Elektrodenaktivmaterial haften, aus dem ersten Gemisch entfernt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass in dem zweiten Mischschritt (106) dem zweiten Gemisch ein Binder und ein Lösungsmittel hinzugefügt werden.
4. Batteriezelle mit einer Elektrode, die nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 3 hergestellt ist, wobei die Elektrode ein Elektrodenaktivmaterial und Kohlenstoffnanoröhren (204, 206) umfasst, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kohlenstoffnanoröhren (204, 206) unterschiedliche Längen aufweisen.
5. Batteriezelle nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kohlenstoffnanoröhren (204, 206) eine Durchschnittslänge aufweisen, wobei auf der Oberfläche (202) des Elektrodenaktivmaterials überwiegend Kohlenstoffnanoröhren (204) mit einer Länge, die gleich oder kleiner als die Durchschnittslänge ist, angeordnet sind.
6. Verwendung einer Batteriezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche 4 bis 5 in einem Elektrofahrzeug (EV), in einem Hybridfahrzeug (HEV) oder in einem Plug-In-Hybridfahrzeug (PHEV).

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen




10

Fig. 1

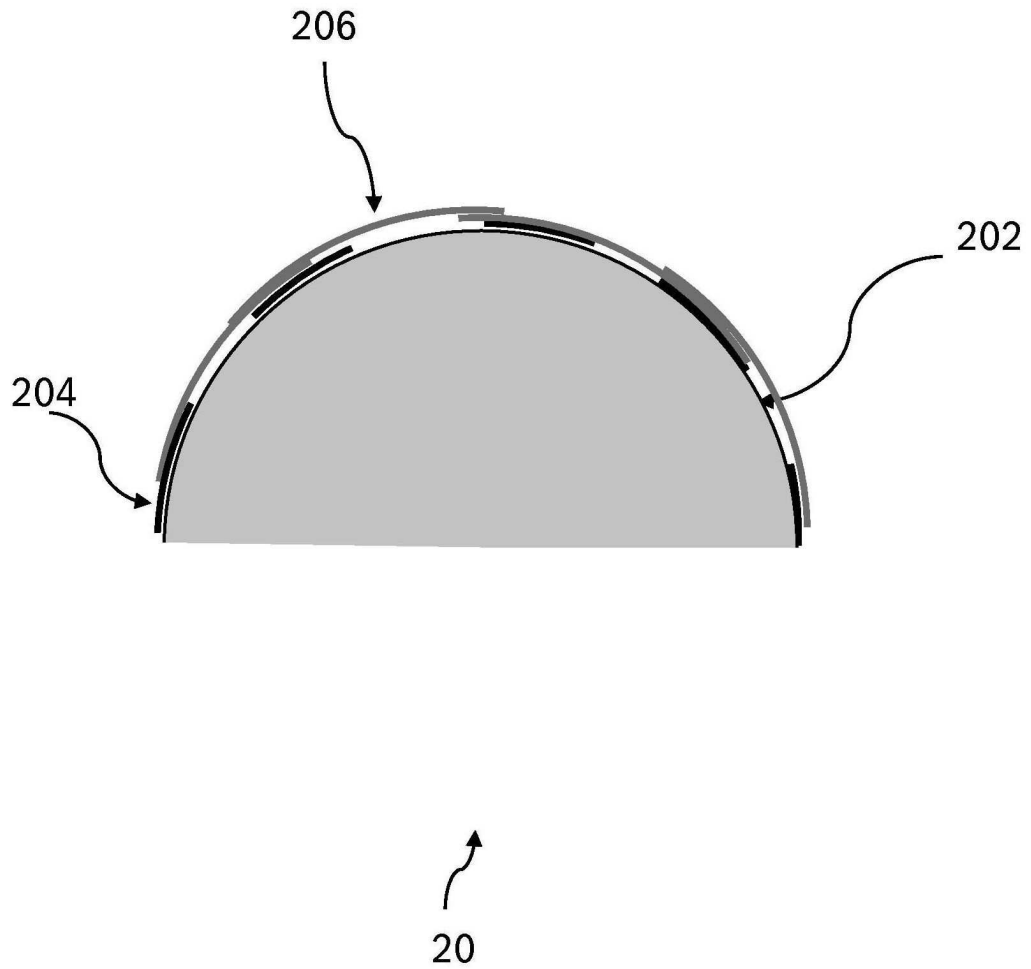


Fig. 2